

heating means 16 heating the vaporizing body to the vaporizing temp.
of the
liq. raw material or above and a driving means 18 rotatively driving
the
vaporizing body and, with centrifugal force by the rotation of the
vaporizing
body, vaporizes the liq. raw material by heat transfer from the raw
material
holding face while it spreads the same on the holding face.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-8255

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/40			C 2 3 C 16/40	
B 0 1 J 19/00			B 0 1 J 19/00	K
C 2 3 C 16/44			C 2 3 C 16/44	C
C 3 0 B 29/32			C 3 0 B 29/32	A
35/00			35/00	

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-179941

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月20日

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 阿部 祐士

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(72) 発明者 村上 武司

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(72) 発明者 鈴木 秀直

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

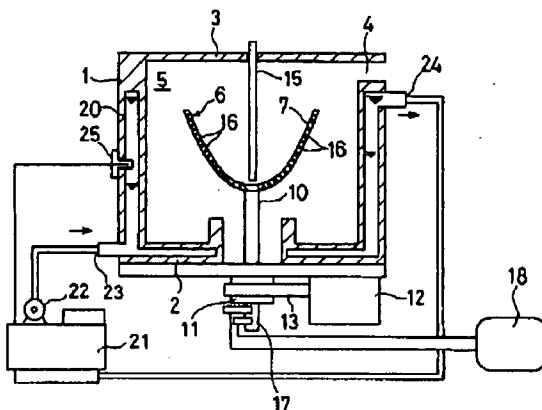
(74) 代理人 弁理士 渡邊 勇 (外2名)

(54) 【発明の名称】 液体原料気化装置

(57) 【要約】

【課題】 高誘電体あるいは強誘電体の素材となる複雑な気化特性を持つような液体原料を効率良く気化するとともに、微少量を精度良く制御し、気化装置内や配管内の詰まりを防止できるようなコンパクトな気化装置を提供する。

【解決手段】 気化室5内に回転可能に配置された気化体6と、気化体の原料保持面に液体原料を供給する液体原料供給路15と、気化体を液体原料の気化温度以上に加熱する加熱手段16と、気化体を回転駆動する駆動手段18とを備え、気化体の回転による遠心力で液体原料を上記原料保持面上に拡げながら該保持面からの伝熱により気化させるようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 気化室内に回転可能に配置された気化体と、
上記気化体の原料保持面に液体原料を供給する液体原料供給路と、

上記気化体を液体原料の気化温度以上に加熱する加熱手段と、

上記気化体を回転駆動する駆動手段とを備え、

上記気化体の回転による遠心力で液体原料を上記原料保持面上に広げながら該保持面からの伝熱により気化させるようにしたことを特徴とする液体原料気化装置。

【請求項2】 上記気化室の壁を液体原料の気化温度以上に加熱する加熱手段を有することを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置。

【請求項3】 上記原料保持面は中心から外へ向かうに従い上方に延びる傾斜面を有することを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置。

【請求項4】 上記原料保持面は中心から外へ向かうに従い徐々に傾斜が変わる湾曲面を有することを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置。

【請求項5】 上記原料保持面は、所定の回転数nで回転する液体の表面に沿った湾曲面状であることを特徴とする請求項1に記載の液体原料気化装置。

【請求項6】 上記気化体の回転数を上記回転数nに対して±10%の範囲で調整するようにしたことを特徴とする請求項5記載の液体原料気化装置。

【請求項7】 上記原料保持面は円筒面を有することを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置。

【請求項8】 上記原料保持面は水平面を有することを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置。

【請求項9】 上記原料保持面は中心から外へ向かうに従い下方に延びる傾斜面を有することを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置。

【請求項10】 前記原料保持面に凹凸を設けたことを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置。

【請求項11】 前記原料供給路を冷却する冷却手段を設けたことを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置。

【請求項12】 前記気化体は上記原料保持面を覆う被覆部を有することを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置。

【請求項13】 前記気化体の加熱手段が気化体に内装されていることを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば液体を原料とする薄膜気相成長装置に用いる気化装置に係り、特に、チタン酸バリウム／ストロンチウム等の高誘電体あるいは強誘電体薄膜材料を気化させるのに好適な液体原

料気化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体産業における集積回路の集積度の向上はめざましく、現状のメガビットオーダから、将来のギガビットオーダを睨んだDRAMの研究開発が行われている。かかるDRAMの製造のために必要な大容量素子の製造に用いる誘電体薄膜として、誘電率が10以下であるシリコン酸化膜やシリコン窒化膜、誘電率が20程度である五酸化タantal (Ta₂O₅) 薄膜に替わって、誘電率が300程度であるチタン酸バリウム (BaTiO₃)、あるいはチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) 又はこれらの混合物であるチタン酸バリウムストロンチウム等の金属酸化物薄膜材料が有望視されている。このことは、強誘電体材料においても同様である。

【0003】ところで、このような素材の成膜を行なう方法として化学気相成長 (CVD) が有望とされており、この場合、最終的に反応槽内で原料ガスを被成膜基板に安定的に供給する必要がある。原料ガスは、常温で固体のBa (DPM)₂、Sr (DPM)₂などを気化特性を安定化するために有機溶剤 (酢酸ブチル、THF など) に溶解し、加熱して気化するようにしている。

【0004】ところで、上記のような高誘電体あるいは強誘電体の原料ガスを安定的に気化させるのは非常に困難である。これは、①これらの原料の気化温度と分解温度が接近している、②気化温度と有機溶剤の気化温度に差がある、③蒸気圧が非常に低い、などの理由による。

【0005】例えば、Ba (DPM)₂、Sr (DPM)₂を酢酸ブチル中に溶解した液体原料では、溶剤の液相範囲は図10のaの領域であり、原料の液相範囲はa+cである。従って、領域aの原料を気化させるために領域cを通過する際に、溶剤のみが気化して原料が析出し、通路を塞いだり、濃度変化による品質悪化を招くので、気化の際は液体原料を一気に高温領域に持つていく必要がある。このような気化装置として、液体原料をスプレーノズルや超音波振動子によって一旦霧化し、これを高温領域に送ってガス化する技術が知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、原料の供給量は成膜の種類によっても異なるが、かなり微速度で行なう場合もある。上記のような材料であると、原料を必要量以上気化すると後処理が困難となり、配管詰まりや品質の低下、歩留まりの低下につながる。従って、気化装置においては微量までの制御を行なう必要がある。

【0007】しかしながら、上記のような従来の技術においては、スプレーノズルのオリフィス部で原料が詰まりやすいので一定量の液体原料を霧化するのが難しく、さらに、霧の粒径が供給原料量に依存するので、気化性能が不安定となって濃度が変動してしまう。しかも、ス

ブレーノズルを用いて霧化する場合、かなりの高圧でキャリアガスを送るので微量を霧化するのが困難であり、また、超音波振動子を用いる場合、気化温度に近い高温に耐える素材を見つけることが困難で、安定した気化を行なうことができない。

【0008】さらに、液体原料を一旦霧化した後に加熱し気化するので、広い加熱空間が必要で装置が大きくなってしまふばかりでなく、原料の滞留が生じて、原料が変質したり、原料供給の制御性が劣ってしまうという問題があった。

【0009】この発明は、高誘電体あるいは強誘電体の素材となる複雑な気化特性を持つような液体原料を効率良く気化するとともに、微量を精度良く制御し、気化装置内や配管内の詰まりを防止できるようなコンパクトな気化装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、気化室内に回転可能に配置された気化体と、上記気化体の原料保持面に液体原料を供給する液体原料供給路と、上記気化体を液体原料の気化温度以上に加熱する加熱手段と、上記気化体を回転駆動する駆動手段とを備え、上記気化体の回転による遠心力で液体原料を上記原料保持面上に拡げながら該保持面からの伝熱により気化させるようにしたことを特徴とする液体原料気化装置である。

【0011】これにより、液状原料導入管から供給され気化体の原料保持面に保持された液体原料は、気化体の高速回転による遠心作用を受けて外方に拡げられて薄い液膜を形成し、気化温度以上に加熱された気化体により加熱されて瞬時に気化する。液体原料が気化体へ液体状態で供給されるので、微量な流量の制御も容易であり、一気に気化されるので装置もコンパクトな構成となる。

【0012】請求項2に記載の発明は、上記気化室の壁を液体原料の気化温度以上に加熱する加熱手段を有することを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置であるので、気化した原料ガスが気化室の壁の近傍で再凝縮して排気口から排気されないことを防止することができる。

【0013】請求項3に記載の発明は、上記原料保持面が中心から外へ向かうに従い上方に延びる傾斜面を有することを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置であるので、狭い床面積に対して原料保持面の面積を大きくすることができる。また、外方に向かう液体の速度を適度に抑制して保持時間を長く稼ぐことができるとともに、速度の制御が容易となる。

【0014】請求項4に記載の発明は、上記原料保持面が中心から外へ向かうに従い徐々に傾斜が変わる湾曲面を有することを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置であるので、原料の気化特性や装置の条件に対応した傾斜変化パターンとすることで気化効率を向上させる

ことができる。

【0015】請求項5に記載の発明は、上記原料保持面が、所定の回転数 n で回転する液体の表面に沿った湾曲面状であることを特徴とする請求項1に記載の液体原料気化装置であるので、気化体を回転数 n で回転したときに液体原料が均一な膜厚となって拡げられる。

【0016】請求項6に記載の発明は、上記気化体の回転数を上記回転数 n に対して $\pm 10\%$ の範囲で調整するようにしたことを特徴とする請求項5記載の液体原料気化装置であるので、気化が迅速に進む原料の場合は回転速度を速め、遅い場合は回転を遅くすることで条件に合わせた制御を行うことができる。

【0017】請求項7に記載の発明は、上記原料保持面は円筒面を有することを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置であるので、円筒面に到達するまでに気化しない原料が該円筒面に拡げられて保持されて気化され、液体のままで気化室壁に放出される事態が防止される。

【0018】請求項8に記載の発明は、上記原料保持面は水平面を有することを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置である。請求項9に記載の発明は、上記原料保持面は中心から外へ向かうに従い下方に延びる傾斜面を有することを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置である。これにより、迅速に気化する原料の場合に好適であり、気化したガスの放出が迅速に行われる。

【0019】請求項10に記載の発明は、前記原料保持面に凹凸を設けたことを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置であるので、保持面の伝熱面積が増大し、気化効率が向上する。凹凸は、点状の穴や突起、線状の溝や突条その他の適宜の形状が採用できる。請求項11に記載の発明は、前記原料供給路を冷却する冷却手段を設けたことを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置であるので、供給路の途中で昇温して原料が分解する事態が防止される。

【0020】請求項12に記載の発明は、前記気化体は上記原料保持面を覆う被覆部を有することを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置である。被覆部によって保持面の保熱による気化効率の向上、液体のままで放出の防止がなされる。請求項13に記載の発明は、前記気化体の加熱手段が気化体に内装されていることを特徴とする請求項1記載の液体原料気化装置である。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、添付の図面を参照してこの発明の実施の形態を説明する。図1は、本発明の第1の実施の形態を示すもので、この液体原料気化装置には、周壁1、底壁2及び天井壁3で気密に形成された気化室5を有し、周壁1の一部に原料ガス排出用の排気口4が設けられている。この気化室5には、高速で回転する容器状の気化体6と、これに液体原料を供給する原料導入管15が配置されている。

5

【0022】気化体6は、底壁2を貫通して上下に延びる回転軸10の上端に連結されており、この回転軸10には、底壁2の下方に従動プーリ11が固着され、この従動プーリ11と底壁2の下方に設置されたモータ12との間に無端ベルト13が掛け渡されている。これにより、モータ12の駆動に伴って、気化体6が高速で回転するようになっている。

【0023】前記液体原料導入管15は、天井壁3のほぼ中央を貫通して、その下端が気化体6の内周面の液体原料保持面7のほぼ中央に臨むように設けられ、この液体原料導入管15は、図示しない流量調整装置を介して液体原料源に連通している。原料導入管15には、後述するような冷却手段を設けるのが望ましい。また、原料導入管15の下端は、気化体6の液体保持面（内周面）7に近接して配置され、液体原料の移送が円滑に行われるようになっている。

【0024】気化体6は、この例では、その原料保持面7が、角速度 ω_0 で回転する自由液体面に沿った形状となるお椀型の容器として形成されている。すなわち、原料保持面7は、円筒状容器の内部に液体を満たした状態で、この容器を軸心を中心に角速度 ω_0 で回転させた時に該液体の液面がなす形状と同一になるように形成されている。これは、図2に示すように、中央の最下点から高さ z にある位置の半径を r 、重力加速度を g とした時、

$$(\omega_0^2 / 2g) r^2 - z = \text{一定}$$

で与えられるか、あるいはこれに近似した形状に形成されている。

【0025】このように構成することにより、気化体6の回転によって液体原料に作用する遠心力と重力とが釣り合い、原料保持面7の全面に亘って保持される液体原料の膜厚が均一となる。つまり、供給された液体原料が、保持面7に均一に広がるようになっている。

【0026】気化体6の内部には電熱線16が埋設され、この電熱線16は、回転軸10の下端に固着されたスリップリング17を介して電源18に接続されている。これによって、気化体6が加熱されて、この原料保持面7に保持された液体原料をその気化温度以上に加熱するようになっている。

【0027】この実施例においては、周壁1及び底壁2の内部に加熱ジャケット20が形成され、これに液体原料の気化温度以上に加熱されたオイルを供給する加熱媒体系が設けられている。すなわち、オイルパン21内に溜められた加熱オイルは、ポンプ22の駆動に伴ってオイル供給口23から周壁1の内部から底壁2の内部に連続して延びる加熱ジャケット20内に導かれ、この加熱オイルで周壁1及び底壁2を温めた後、オイル吐出口24からオイルパン21に戻されるようになっている。

【0028】また、加熱ジャケット20内の加熱オイルの温度を検出する温度計25が備えられ、この温度計2

6

5を介して加熱オイルの循環による温度制御を行うようになっている。このように、周壁1及び底壁2を液体原料の気化温度以上に温めることによって、気化した原料ガスGが周壁1及び底壁2の近傍で再凝縮し、これらの部分に付着することが防止される。

【0029】以下、このように構成された液体原料気化装置の作用を説明する。まず、電熱線16を通电させて気化体6を液体原料の気化温度以上の所定温度に加熱する。モータ12を駆動させて気化体6を所定の速度で回転させながら、液体原料導入管15から気化体6の原料保持面7のほぼ中央に液体原料を導く。この時、液体原料は、図10に示す領域aのうち、領域bに近い箇所（例えば、点X）に設定され、原料配管から流量を制御された状態で液体原料導入管15に流入する。

【0030】原料保持面7は、角速度 ω_0 で回転する自由液体面に沿った形状に形成されているので、液体原料導入管15により原料保持面7の中央に供給された液体原料Lは、保持面7に均一に拡げられ、気化体6により加熱されて気化する。この過程をさらにミクロに分析する。図3(a)に示すように、液体原料は遠心力によって徐々に外方に広がり、同図(b)に示すように、この加熱面に接する液体原料Lの一部が気化して、原料保持面6aと液体原料Lとの界面に気化した原料ガスGが溜まる。

【0031】そして、液体原料Lが更に外方に拡がるに伴い、同図(c)に示すように、原料ガスGが液体原料Lの表面側に徐々に導かれ、原料保持面7と液体原料Lとの界面には別の原料ガスGが溜まる。そして、液体原料Lの表面側に導かれた原料ガスGは、同図(d)に示すように、ここから気化室5内に放散され、これを順次繰り返す。

【0032】これによって、均一な膜厚となるように原料保持面7上に液体原料Lを保持して該液体原料Lを迅速に加熱するとともに、液体を流動されることによって原料保持面7と液体原料Lとの界面に溜まる気化した原料ガスGをスムーズに気化室5内に放散させて、気化効率を高めている。

【0033】ここにおいて、液体原料の一部は、図10に示す領域cを瞬時に通過して気化領域bの点Yに移行し、従って、溶剤のみが気化して金属元素が析出するなどの事態の発生が防止される。

【0034】ここにおいて、気化体6の回転数 n を、角速度 ω_0 を基に、

$$n = 60 \omega_0 / 2\pi \pm 10\%$$

に設定することにより、気化速度を調節することが可能となる。

【0035】すなわち、この範囲であれば、液体原料は均一な膜厚で原料保持面7上に保持され、これによって、高い気化効率を得ることができる。この範囲内で回転数 n を上げると液体保持面7の周縁部での液体原料の

膜厚が厚くなり、逆に回転数 n を下げると液体保持面 7 の周縁部での液体原料の膜厚が薄くなり、この効果により気化速度を制御できる。

【0036】図4は、原料導入管の他の例を示すもので、図4(a)はパイプの下端に細径のノズル30を設けて、管内での気化を防止するようにしたもの、同図(b)は途中に逆止弁31を介装して液体原料の液体原料導入管15内の逆流を防止したものである。更に、同図(c)に示すのは、内部に冷却オイル等の冷媒を導入する冷媒ジャケット32を設けて、原料導入管15を被覆することにより、液体原料の管内での昇温と変質を防止するものである。

【0037】図5以下に気化体の他の例を示す。例えば、液体原料が蒸発しやすい場合には、図5に示すように、円板状の気化体6aを使用することができる。この場合、上面の原料保持面7aは、平坦状であっても、図6(a)に示すように、凸面状であっても、同図(b)に示すように、凹面状であっても良い。

【0038】図7は気化体の他の例を示すもので、図7(a)に示すように、上方に向けて徐々に外方に拡がる原料保持面(内周面)7bを有する円錐状体で気化体6bを構成したもので、図1の例に近い作用を得ながら製造を容易にしたものである。また、同図(b)に示すのは、上方に開口する有底の円筒状体で気化体6cを構成して、この底面と内周面を原料保持面7cとしたものである。同図(c)に示すのは、円筒体の上面を中空の蓋体35で塞いで、この内部の温度維持と液体原料の流出を防止した気化体6dを構成している。更には、同図(d)に示すように、上方に向けて徐々に外方に拡がる縦断面等脚台形状の原料保持面(内周面)7eを有する円錐台状体で気化体6eを構成することもできる。

【0039】ここに、図8(a)に示すように、円錐状の気化体6bの原料保持面(内周面)7bに凹凸を付けたり、同図(b)に示すように、円板状の気化体6aの原料保持面(上面)6bに凹凸を付けたり、同図(c)に示すように、円筒状の気化体6cの原料保持面(内周面)7cに凹凸を付けたり、更には、同図(d)に示すように、お椀型の気化体6の原料保持面(内周面)7に凹凸を付けることにより、この原料保持面の表面積を拡大させて、より多量の液体原料を保持できるように構成することができる。

【0040】なお、上記実施の形態においては、モータ12を気化室5の下方に設置することにより、気化体の取り外し等を容易となしてメンテナンスの便を図った例を示しているが、図9に示すように、モータ12を気化室5の上方に設置することにより、回転軸10の汚染等を防止するようにすることができる。

【0041】すなわち、この液体原料気化装置は、気化体として、図7(a)に示す円錐状の気化体6bを使用

して、これを気化室5の内部に配置するとともに、天井壁3を貫通して上下に延びる回転軸10の下端に該気化体6bをこの原料保持面7bを上方に向けて連結し、この回転軸10の天井壁3の上方に露出した部分に従動プーリ11を固着し、更に天井壁3の上面に設置したモータ12と従動プーリ11との間に無端ベルト13を掛け渡した構成したものである。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、液体原料導入管から導入された液体原料は、気化体の回転に伴って外方に薄く広げられながら該気化体によって直接加熱されて、迅速に気化されるので、複雑な気化特性を有する液体原料であっても、途中で変質させることなく、円滑に気化させることができる。また、原料が、加熱部分へ液体状態で供給されるので、装置をコンパクトにするとともに、微少な流量の制御も容易となり、配管詰まりや品質の低下、歩留まりの低下を防止して安定した気相成長工程を可能とし、高密度の半導体素子の製造の工程化に大きく寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施の形態の液体原料気化装置の概略断面図である。

【図2】図1に使用されている気化体の形状の説明に付する図である。

【図3】図1に使用されている気化体の作用の説明に付する図である。

【図4】液体原料導入管のそれぞれ異なる変形例を示す断面図である。

【図5】気化体の他の変形例を示す斜視図である。

【図6】図5に示す気化体において、それぞれ異なる原料保持面を有する変形例を示す正面図である。

【図7】気化体のそれぞれ異なる他の変形例を示す斜視図である。

【図8】気化体のそれぞれ異なる更に他の変形例を示す斜視図である。

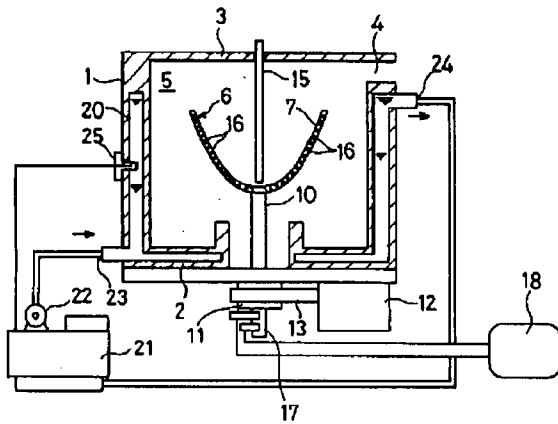
【図9】本発明の液体原料気化装置の他の実施の形態を示す概略断面図である。

【図10】液体原料の特性を示すグラフである。

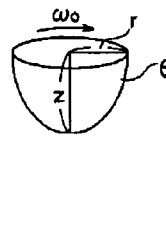
【符号の説明】

4	排気口
5	気化室
6 a, 6 b, 6 c, 6 d, 6 e	気化体
7 a, 7 b, 7 c, 7 e	原料保持面
10	回転軸
15	液体原料導入管
16	加熱手段
18	駆動手段
20	加熱ジャケット
32	冷却ジャケット

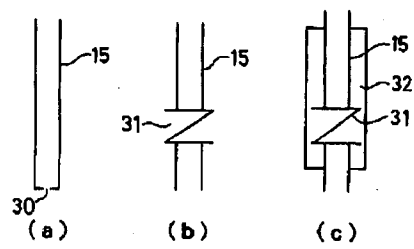
【図1】



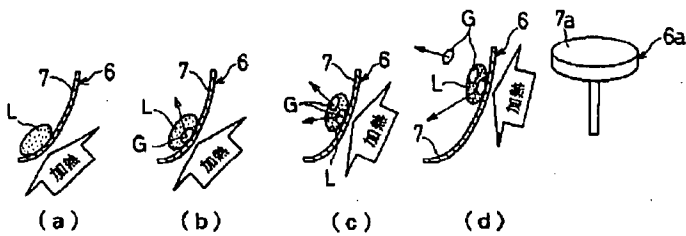
【図2】



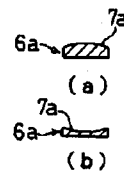
【図4】



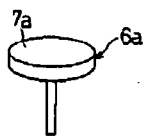
【図3】



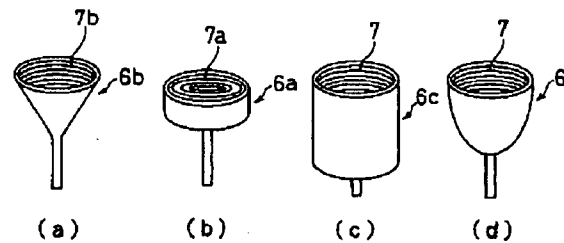
【図6】



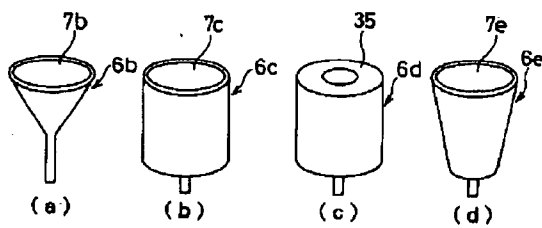
【図5】



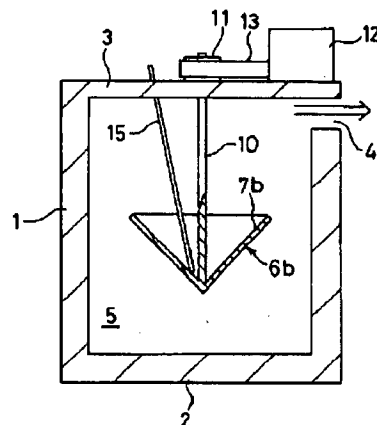
【図8】



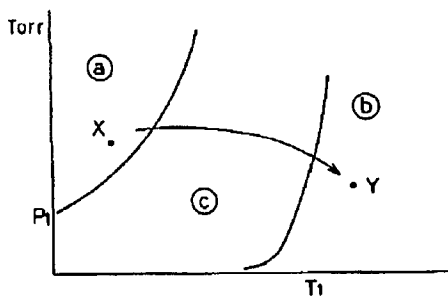
【図7】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
// H01L 21/205
21/31

識別記号

庁内整理番号

FI

H01L 21/205
21/31

技術表示箇所

B